2e ex. 1 L 260

MÉMOIRES
DU
MUSÉUM NATIONAL
D'HISTOIRE NATURELLE

NOUVELLE SÉRIE
Série C, Sciences de la Terre
TOME XII
FASCICULE 5

P. PELLAS

ÉTUDE SUR LA RECRISTALLISATION THERMIQUE DES ZIRCONS MÉTAMICTES

PARIS
ÉDITIONS DU MUSÉUM
38, rue Geoffroy-Saint-Hilaire (Ve)
1965

BIBL. DU MUSEUM D'HIST. NAT. PUR.

Source MNHN, Paris

MSHN, Paris

MÉMOIRES DU MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE
Série C. Sciences de la Terre. Tome XII. Fasc. 5. — 1965.

ÉTUDE SUR LA RECRISTALLISATION THERMIQUE DES ZIRCONS MÉTAMICTES

par

P. PELLAS

INTRODUCTION

De nombreux auteurs ont étudié par différentes méthodes la recristallisation par recuit des zircons métamictes (1 – 10). Mais dans aucune de ces recherches, à notre connaissance, le degré de guérison par recuit n'a été relié systématiquement aux doses d'irradiation alpha reçues par les échantillons depuis leur cristallisation. Or il est maintenant établi que le degré de guérison d'un cristal irradié par un flux de particules énergétiques (rayons alphas et noyaux de recul) dépend non seulement de la température et de la durée du recuit mais aussi de la teneur initiale en défauts, c'est à dire de la quantité totale de rayonnement reçue par le cristal : c'est cette dernière en effet qui détermine la nature et le taux de guérison des différents types de défauts dans la structure.

Il est donc intéressant de grouper en fonction des doses d'irradiation les résultats obtenus par différentes approches (variations des paramètres réticulaires, des indices de réfraction, des bandes d'absorption sur les spectres infrarouges, de la densité gravimétrique et des courbes d'ATD) — avant et après recuit — sur les zircons en voie de métamictisation, dans le but de tenter de suivre l'histoire de leur dégradation réticulaire et d'en comprendre la logique.

Cela suppose évidemment une évaluation au moins approximative des doses de rayonnement alpha reçues par les nombreux échantillons étudiés qui n'ont pas été calculées dans les travaux anciens (jusqu'á l'année 1950). On peut cependant estimer ces doses à partir des courbes de HOLLAND et GOTTFRIED (11) qui relient les densités gravimétriques et les indices de réfraction d'une série de zircons de Ceylan aux doses d'irradiation (Fig. 1 et 2), puisque dans le passé les zircons ont été le plus souvent classés d'après les valeurs de ces paramètres.

Source : MNHN, Paris

Pour faciliter la description méthodique du processus de métamictisation des zircons et de leur degré de guérison après recuit, il est justifié de

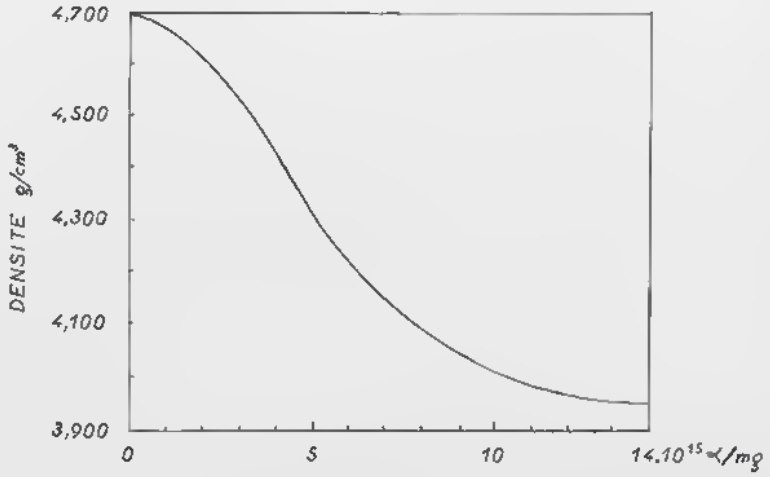

Fig. 1. — Densités des zircons de Ceylan en fonction des irradiations (d'après Holland et Gottfried, 11).

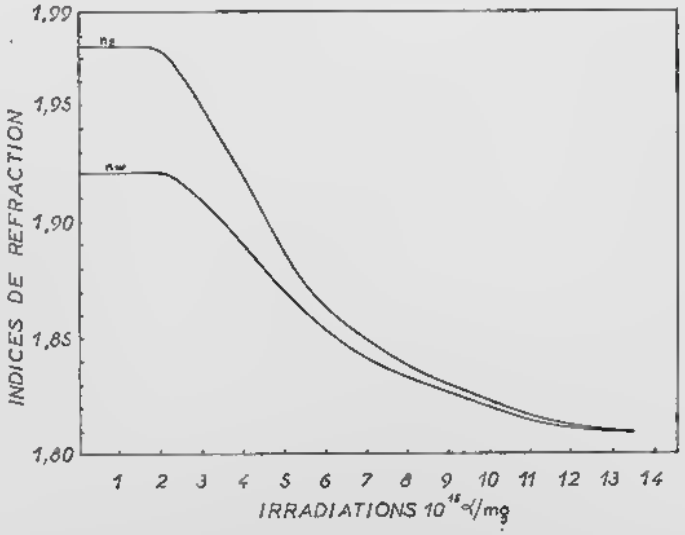

Fig. 2. — Indices de réfraction des zircons de Ceylan en fonction des irradiations (d'après Holland et Gottfried, 11).

délimiter des intervalles dans les doses d'irradiation et dans ces intervalles de suivre les variations des différents paramètres physiques des échantillons naturels et recuits. Les intervalles choisis permettent de définir 4 stades :

Source : MNHN, Paris

1) *Doses alphas : zéro à* 3.10^{15} *alphas/mg*

Dans cet intervalle le volume de la maille du zircon originel (zircon intact) croît linéairement en fonction de la décroissance de la densité gravimétrique. Un recuit à température modérée produit une guérison totale de tous les paramètres.

2) 3 à 5.10^{16} *alphas/mg*

La saturation de l'expansion réticulaire est atteinte. Apparition d'une phase nouvelle sur les courbes d'ATD. Un recuit modéré fait apparaître une phase ZrO_2 et produit une guérison partielle (80 à 60 %) des paramétres.

3) 5 à 8.10^{15} *alphas/mg*

Dans cet intervalle le zircon devient amorphe aux rayons X. Un recuit modéré n'entraîne qu'une guérison trés partielle des différents paramétres (60 à 20 %). La concentration de la phase apparue au stade précédent sur les courbes d'ATD, aprés avoir atteint une valeur maximale, décroît dans la structure ; la concentration de la phase ZrO_2, individualisée par le recuit, augmente.

4) *Doses supérieures à* 8.10^{15} *alphas/mg*

La densité gravimétrique atteint sa valeur la plus basse (—16,3 %) et la biréfringence devient nulle. Un recuit modéré entraîne une guérison de plus en plus restreinte des différents paramètres (10 à zéro %). Les phases ZrO_2 et SiO_2 deviennent prépondérantes dans la structure.

La classification ainsi définie ne s'applique qu'aux échantillons dont la radioactivité est répartie de manière homogéne dans le réseau. La majorité des zircons étudiés peuvent être groupés dans les intervalles ci-dessus, mais occasionnellement quelques échantillons font exception. Ces anomalies s'expliquent si on tient compte que certains processus dans l'écorce terrestre peuvent entraîner des phénomènes de recuit (métarmorphisme, granitisations successives) qui produiront une guérison réticulaire partielle ou totale qui pourra être suivie par une nouvelle métamictisation. Dans ce travail il n'a pas été tenu compte dans la mesure du possible de ces échantillons anormaux.

Cette tentative de synthése n'a été rendue possible qu'en utilisant les résultats publiés par de nombreux auteurs parmi lesquels il faut citer : Chudoba et Stackelberg (1, 2, 13), Lietz (3), Pabst (6), Holland et Gottfried (11), Ueda (8, 14), Akmanova et Leonova (9,10).

Dans le tableau I les variations des principaux paramétres ont été reportées en fonction des doses d'irradiation avant et après recuit.

Source : MNHN, Paris

TABLEAU 1

Doses $10^{15}\alpha$/mg	Densités mesurées	$-\Delta d.\ 10^2 / d_0$	V maille (Å^3)	$\Delta V.\ 10^2 / V_0$	Indice n_ω Avant recuit	Indice n_ω Après recuit 1100°C	Indice n_ε Avant recuit	Indice n_ε Après recuit 1100°C	Spectres IR tétr. SiO_4 non déformés (%) Avant recuit	Spectres IR tétr. SiO_4 non déformés (%) Après recuit 800°C	% de guérison de la densité gravimétrique à 950°C
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0	4,71	0	260,6	0	1,920	1,920	1,975	1,975	100	100	
1	4,68	0,03	262,5	0,73	—	—	—	—			
2	4,62	1,01	265,9	2,03	1,920	—	1,970	—	80	100	100 %
3	4,53	3,32	269,7	3,51	1,910	—	1,950	—			
4	4,42	6,16	273,5	4,95	1,800	—	1,920	—	40	80	
4,5	4,37	7,22	274,0	5,15	1,880	—	1,900	—			90 - 60 %
5	4,32	8,28	274,0	5,15	1,870	1,920	1,887	1,975	20	60	
6	4,22	10,41	—	—	1,855		1,865		10	50	60 - 20 %
7	4,15	11,90			1.842		1,851		5	40	
8	4,09	13,18			1,833	1,833	1,839	1,857	0	30	
9	4,05	14,0			1,827		1,830				20 - 10 %
10	4,01	14,85			1.820		1,823				
...	...	...			...		...				10 - 0 %
14	3,96	16,3			1,810		1,810		0	0	0

Source : MNHN, Paris

ÉTUDE DES ZIRCONS NATURELS ET RECUITS EN FONCTION DES IRRADIATIONS

1) Irradiations : zéro à 3.10^{15} alphas/mg

A) État naturel

Du début à la fin de cet intervalle dans les doses de rayonnement on observe :

RayonsX.

Sur les diffractogrammes, un déplacement progressif des pics du côté des petits angles de diffraction sans déformation notable des pics (doses : 0 à $1,5.10^{15}$ *alphas/mg*). Une décroissance accentuée de la hauteur des pics et leur élargissement parfois dissymétrique du côté des faibles écartements ($1,5$ à 3.10^{15} *alphas/mg*).

A la dose de 3.10^{15} *alphas/mg* le diffractogramme montre un élargissement des pics et une décroissance de leur hauteur, plus accentuée pour les grands angles de diffraction, indiquant l'existence d'un désordre important à grande distance.

Sur les diagrammes de Laue, le nombre et la netteté des taches diminuent mais la symétrie n'est pas modifiée. Pour une dose de 3.10^{15} *alphas/mg* le nombre des taches a diminué environ de moitié.

Sur les diagrammes de cristal tournant un certain degré de désorientation apparaît.

Dans cet intervalle d'irradiation on constate que l'expansion de la maille du zircon originel (« zircon intact ») croît linéairement (« zircon dilaté ») en fonction de la décroissance de la densité (Fig. 3). Cela semble indiquer que les défauts produits doivent être principalement du type Frenkel. Si on admet à ce stade, à partir des résultats calculés (12), qu'environ 500 à 1000 atomes sont déplacés dans le réseau du zircon à chaque émission d'un rayon alpha et de son atome de recul, une dose de rayonnement de 3.10^{15} *alphas/mg* doit permettre le déplacement de 8 à 16 % des atomes du cristal. L'accroissement de la concentration en défauts exerce sur le réseau de fortes contraintes qui doivent être à l'origine des distorsions et des dislocations se traduisant sur les clichés de cristal tournant par un degré croissant de désorientation.

Optique.

Pour la dose alpha la plus importante dans cet intervalle le cristal uniaxe devient biaxe (13). Cette biaxie est dûe à une expansion anisotrope de la maille dans les directions perpendiculaires à l'axe c (14) et résultant des contraintes exercées sur le réseau par la forte concentration en défauts.

Source : MNHN, Paris

Spectres infrarouges d'absorption.

Akmanova et Leonova (9) ont observé une modification des bandes d'absorption liées aux oscillations de déformation des tétraèdres SiO_4 (variation de l'angle O–Si–O). D'autre part, la bande d'absorption correspondant aux oscillations de valence de la liaison Si–O se déplace vers les fréquences plus grandes et diminue d'intensité (diminution de la distance Si–O).

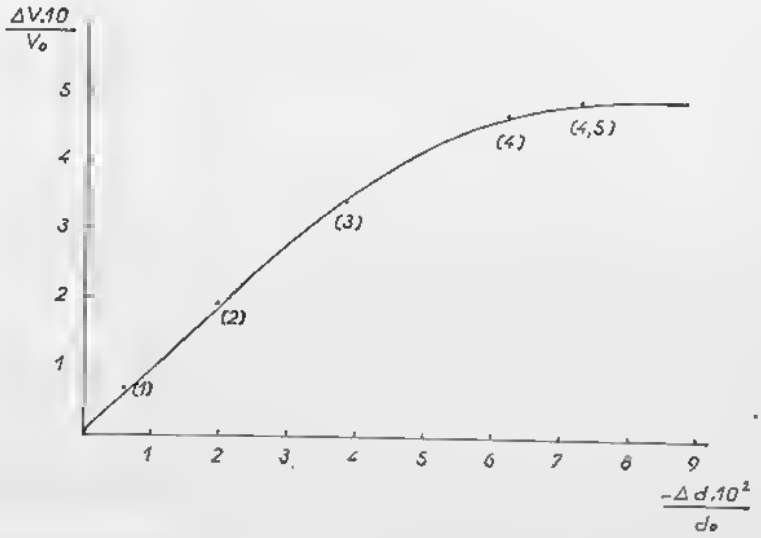

Fig. 3. — Expansion de la maille du zircon en fonction de la décroissance de la densité (les points chiffrés de la courbe représentent les doses d'irradiation : 10^{15} alphas/mg).

B) Traitements thermiques

Dans ce premier intervalle d'irradiation les défauts (interstitiels, lacunes) relativement isolés dans le réseau du cristal sont facilement guéris par un recuit à température modérée. Tous les résultats confirment que les paramètres *a* et *c* de la maille, les indices de réfraction et la densité gravimétrique reprennent après un recuit de 30 minutes à 950° C. leur valeur initiale (Fig. 4 : courbe n° 1). Les spectres infrarouges d'absorption des échantillons recuits à 800°C. correspondent exactement à ceux des zircons non métamictes.

Les courbes d'ATD des zircons ayant reçu des doses inférieures à 2.10^{15} *alphas/mg* se confondent sensiblement avec une droite (Fig. 5 ; courbe n° 1). Si tous les défauts produits dans le réseau étaient d'un même type, leur annihilation requèrerait une même énergie d'activation et nous observerions vraisemblablement sur la courbe d'ATD un pic exothermique à une température définie. Il n'en est pas ainsi. On doit donc considérer que

Source : MNHN, Paris

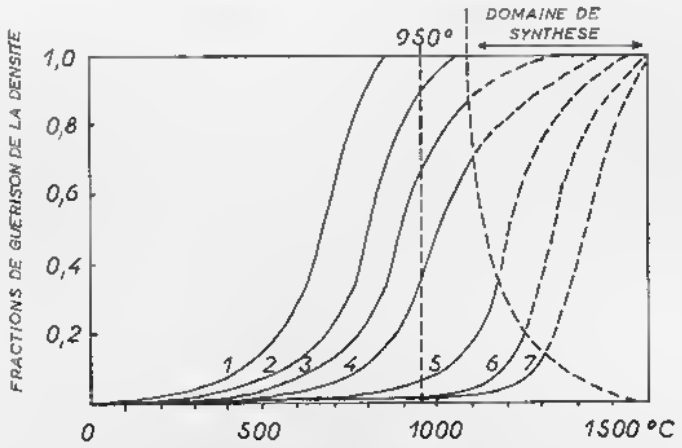

Fig. 4. — Guérison de la densité gravimétrique des zircons après recuit, à différentes doses d'irradiation :

Courbe n° 1	dose 2,1.10^{15} alphas/mg	Courbe n° 5	dose 9
2	3,4	6	13
3	5,3	7	>15
4	7,1		

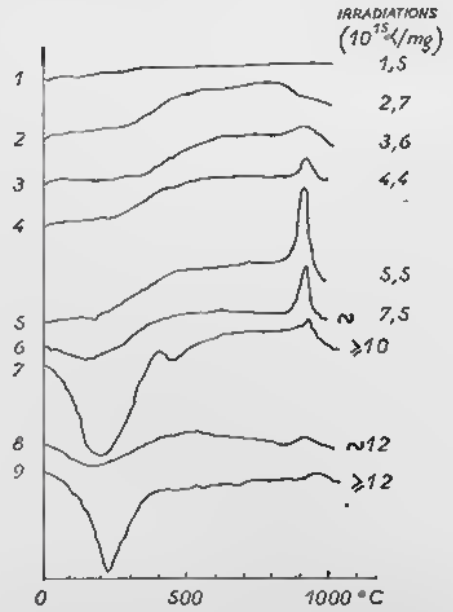

Fig. 5. — Courbes ATD de zircons.

Ceylan : 1, 3, 4.
Ampanobe (Madag.) : 2.
Itrongay (Madag.) : 5.
Befanamo (Madag.) : 6,8.
Ambatofotsy (Madag.) : 7, 9.

Source : MNHN, Paris

la guérison des défauts s'étale sur tout l'intervalle des températures jusqu'à 950°C., la sensibilité de l'appareillage d'ATD étant insuffisante pour exprimer cette guérison.

Pour une dose de 2, 7.10^{15} *alphas/mg* la courbe d'ATD ne peut déjà plus être confondue avec une droite (Fig. 5 : courbe n° 2). A cette dose le réseau du cristal présente déjà un degré de désordre important à petite et à grande distance, mais la guérison des volumes endommagés s'opère en respectant l'orientation primitive. Dans le cas du zircon d'Ampanobe on observe vers 280°C. un point d'inflexion à partir duquel la courbe d'ATD s'élève jusqu'à 820°C. pour s'abaisser ensuite. Dans cet intervalle de températures la guérison complète du réseau est obtenue.

II) Irradiations : 3 à 5.10^{15} alphas/mg

A) État naturel

Rayons X.

Sur les diffractogrammes Debye-Scherrer la hauteur des pics décroît et leur élargissement souvent dissymétrique s'accentue du côté des grands angles de diffraction (le taux de désordre augmente à petite et à grande distance). Certains pics disparaissent surtout pour les grands angles de diffraction ; de nouveaux pics apparaissent, à peine individualisés, relayant les anciens pics et qui, selon Holland et Gottfried (11) révéleraient le développement d'une phase nouvelle formée de « cristallites de zircon intact orientés au hasard ».

Le déplacement des pics du côté des petits angles de diffraction atteint une valeur maximale à la dose de $1{,}5.10^{15}$ *alphas/mg*. On constate sur la Fig.3 que la courbe s'infléchit nettement à partir de la dose de 3.10^{15} *alphas/mg* et que la saturation de l'expansion réticulaire est atteinte à $1{,}5{,}10^{15}$ *alphas/mg*. A ce stade apparemment le réseau a atteint la limite de la concentration en défauts ponctuels responsables de l'expansion, mais d'autres types de défauts plus complexes doivent coexister. On peut admettre, comme pour d'autres solides irradiés, que l'augmentation de la concentration en défauts exerce de fortes contraintes qui entraîneront des dislocations et des distorsions se traduisant par une désorientation de plus en plus accentuée par rapport à l'orientation du cristal originel, ce qu'on constate effectivement sur les clichés de cristal tournant.

A la limite supérieure de cet intervalle d'irradiation seuls les pics les plus intenses du zircon intact subsistent encore mais très élargis et souvent dissymétriques sur les diffractogrammes.

Le nombre et la netteté des taches de diffraction s'affaiblissent sur les diagrammes de Laue mais la symétrie quadratique n'est pas modifiée.

Comme la décroissance de la densité gravimétrique se poursuit bien que l'expansion de la maille ait atteint sa valeur maximale, on doit envisager l'intervention prédominante d'un nouveau processus de dégradation réticulaire,

Source : MNHN, Paris

Optique.

La valeur des indices ordinaire et extraordinaire continue à décroître. L'étude optique vérifie une biaxie résultant sans doute des effets de contrainte.

Spectres infrarouges d'absorption.

Les spectres IR révèlent une forte proportion de tétraédres SiO_4 déformés (20 à 80%) du début à la fin de cet intervalle d'irradiation (variation des angles O–Si–O ; diminution des distances Si–O).

B) Traitements thermiques

Dans cet intervalle, un recuit à température modérée ne produit qu'une guérison partielle des différents paramétres. La guérison totale n'est obtenue que pour des températures de recuit de 1500° C.

Rayons X.

Un recuit à 950°C. pendant 15 minutes fait apparaître sur les clichés de poudre les raies faibles et diffuses d'une phase microcristalline de zircone ZrO_2, soit monoclinique (baddeleyite) soit parfois cubique. Il se produit parallèllement un renforcement des raies qui subsistaient et la réapparition de certaines raies du zircon (accroissement du degré d'ordre à petite distance), ces dernières étant cependant floues pour les grands angles de diffraction (maintien d'un certain taux de désordre à grande distance).

Pour les plus faibles doses d'irradiation dans cet intervalle on observe une guérison totale des paramètres *a* et *c* de la maille, une guérison partielle pour les doses supérieures, la densité calculée à partir des paramètres réticulaires étant toujours supérieure à la densité gravimétrique.

On constate donc aprés un recuit à température modérée une guérison d'une fraction zircon et l'individualisation d'une phase ZrO_2, cette derniére apparaissant déjá sur les clichés de poudre aprés un recuit à 600°C. On doit en conclure qu'après recuit la silice doit coexister dans le cristal sous la forme vitreuse. Le recuit permet donc aux germes de la phase ZrO_2, dispersés dans le réseau, de se rassembler pour former des agrégats dont les cristallites, orientés au hasard par rapport à l'orientation du cristal hôte, apparaîtront sous la forme d'anneaux dans les diagrammes de cristal tournant ; ce que l'on vérifie effectivement.

Dans cet intervalle d'irradiation la guérison de la densité gravimétrique après recuit à 950°C. atteint 80 à 60 % (Fig. 4 : courbes n° 2 et 3). On doit donc admettre que si une certaine fraction des défauts sont guéris (guérison des paramètres réticulaires, disparition du désordre à courte distance, etc...) d'autres types de défauts évoluent à la suite du recuit (coagulation de lacunes qui par diffusion se concentrent dans les dislocations et joints ; agrégats de zircone) ce qui explique, en tenant compte de l'existence d'une phase de silice vitreuse, le maintien d'un désordre à grande distance et la guérison incomplète de la densité gravimétrique. Ces types de défaut com-

Source : MNHN, Paris

plexes nécéssitent en effet des énergies d'activation beaucoup plus élevées pour être annihilés.

Ainsi un recuit à 1450°C pendant 6 heures d'un zircon ayant reçu une dose d'environ 5.10^{15} *alphas/mg* produit une guérison totale des paramétres réticulaires, des diagrammes de Laue et de cristal tournant, des indices de réfraction et des densités gravimétrique et calculée. On doit cependant considérer qu'un recuit à 1450°C, plutôt qu'une guérison réticulaire proprement dite, constitue une véritable synthése s'effectuant au sein du cristal hôte à partir des phases silice et zircone dispersées et intimement mêlées (1). De ce point de vue, seul un recuit á une température inférieure à 1000°C permet de différencier la guérison réticulaire sensu stricto de la synthèse directe à partir des composants.

Spectres IR d'absorption.

Un chauffage à 800°C entraîne une guérison partielle de la proportion de tétraédres SiO_4 déformés (cf. tableau 1).

Courbes d'ATD.

La courbe d'ATD d'un zircon de Ceylan (Fig. 5 : courbe n° 3) ayant reçu une dose de $3{,}6.10^{15}$ *alphas/mg* présente une montée débutant aux environs de 300°C et conserve approximativement la même allure que la courbe du zircon d'Ampanobe (courbe n° 2) jusqu'à 850°C. A cette dose d'irradiation nous savons qu'une phase ZrO_2 est présente á l'état dispersé dans la structure et qu'un recuit à 600°C la fait apparaître sur les clichés de poudre et de cristal tournant. L'intervalle des températures 300°-850°C correspond donc à la guérison d'une fraction des défauts et au rassemblement en agrégats microcristallins des germes de la phase zircone. Étant donné l'analogie des courbes n° 2 et 3 de la fig. 5 on peut admettre que la fraction des défauts guéris dans cet intervalle de températures (300°-850°C) est constituée principalement par des défauts ponctuels (guérison de la fraction de zircon « dilaté »).

Si on poursuit le chauffage un pic exothermique commence á s'individualiser à 910°–920°C sur la courbe n° 3. Ce pic exothermique est tout à fait individualisé sur la courbe n° 4 (dose : $4{,}4.10^{15}$ *alphas/mg*). Que représente ce dégagement d'énergie qui va croître pour des doses d'irradiation plus importantes ? Il doit vraisemblablement être rapporté à la recristallisation d'une phase qui redonne du zircon, puisque les raies du zircon ne sont renforcées le plus nettement —ou même ne réapparaissent — sur les clichés de poudre que dans la mesure où l'échantillon a été préalablement recuit à cette température (920°C).

(1) Frondel et Collette (15) ont réussi la synthèse du zircon en chauffant entre 1 000° et 1 500°C, des gels coprécipités de zircone et de silice.

Source : MNHN, Paris

III) Irradiations : 5 à 8.18^{15} alphas/mg

A) État naturel

Rayons X.

Le zircon devient amorphe vis à vis des rayons X aux environs de la dose 6.10^{15} *alphas/mg*. Aux doses les plus faibles dans cet intervalle d'irradiation seules les 3 raies principales du zircon normal (101), (200) et (112) apparaissent encore sur les clichés de poudre et les diffractogrammes, très diffuses et élargies.

Sur les diagrammes de Laue les taches sont rares et très floues mais elles indiquent toujours une symétrie quadratique. Sur les diagrammes de cristal tournant les taches sont délavées et étalées.

Optique.

Les indices de réfraction continuent à s'affaiblir mais la biréfringence est encore nette (de 0,02 à 0,007 dans cet intervalle). La biaxie par contrainte persiste.

Spectres IR d'absorption.

Du début à la fin de cet intervalle d'irradiation une très forte proportion (80 à 100 %)des tétraèdres SiO_4 sont déformés.

B) Traitements thermiques

Rayons X.

Comme dans l'intervalle précédent, un recuit à 950°C pendant 15 minutes suffit à faire réapparaître sur les clichés Debye-Scherrer les raies les plus intenses du zircon normal, relativement nettes pour les petits angles de diffraction et de plus en plus diffuses pour les grands angles. Mais pour des irradiations croissantes dans cet intervalle, l'intensité des raies de la fraction zircon restaurée par le recuit à 950°C s'affaiblit, indiquant que la fraction de réseau pouvant être guérie à cette température diminue dans le cristal.

Sur les mêmes clichés la phase ZrO_2 microcristalline est révélée par des raies floues, devenant de plus en plus intenses à mesure que les doses d'irradiation croissent mais restant cependant toujours diffuses : la concentration de la phase zircone individualisée par le recuit augmente dans le cristal en fonction des doses d'irradiation.

Après recuit à 950°C la guérison de la densité gravimétrique varie de 60 à 20 % selon la dose d'irradiation (Fig. 4 : courbes n° 3 et 4) ; mais la densité calculée de la fraction zircon restaurée est toujours supérieure à la densité gravimétrique, bien qu'elle n'atteigne pas la densité théorique du zircon non irradié.

Les diagrammes de cristal tournant présentent des taches nombreuses mais allongées indiquant que le recuit à 950°C laisse subsister une désorienta-

Source : MNHN, Paris

tion importante de la fraction zircon restaurée ; en outre les diagrammes présentent des anneaux de la phase zircone.

On constate donc que le réseau originel n'a pas été régénéré par un chauffage á 950°C. Il y a guérison d'une fraction redonnant du zircon, les blocs de cette fraction conservant en dépit du recuit un certain degré de désorientation (polygonisation), ainsi que le rassemblement en agrégats microcristallins de la phase ZrO_2.

A 1450°C, température où l'on peut obtenir la synthése à partir d'un mélange intime de zircone et de silice, un zircon ayant reçu une dose de 7.10^{15} *alphas/mg* réacquiert les caractéristiques du zircon intact, sauf en ce qui concerne la densité gravimétrique (guérison à 85 %). A ce stade, certains types de défauts complexes n'ont pas encore été annihilés même par un recuit aux températures où s'effectue la synthése á partir des phases composantes.

Optique.

Une guérison à 30 – 20 % environ des indices de réfraction est obtenue à 1100°C dans le cas de zircons ayant reçu des doses de $7 – 8.10^{15}$ *alphas/mg.*

Spectres IR d'absorption.

Du début à la fin de cet intervalle d'irradiation un recuit à 800°C entraîne une guérison de 60 à 30 % de la proportion de tétraèdres SiO_2 déformés, que l'on peut comparer au taux de guérison de la densité gravimétrique (60 à 20 %) dans le même intervalle d'irradiation mais après recuit á 950°C.

Courbes d'ATD.

La courbe d'un zircon d'Itrongay (Fig. 5 ; courbe n° 5) présente un crochet exothermique important à 900° – 920°C. (dose : $5{,}5.10^{15}$ *alphas/mg*). Bien que ces courbes d'ATD ne soient que semi-quantitatives, on remarque de la courbe n° 3 á la courbe n° 5 une croissance du pic exothermique à 920°C, donc de la quantité d'énergie libérée par la recristallisation d'une phase se traduisant sur les clichés de poudre par la réapparition ou le renforcement des raies du zircon normal. A partir d'une certaine dose d'irradiation, comprise entre 4,4 et $7{,}5.10^{16}$ *alphas/mg*, la concentration de cette phase va décroître dans le cristal comme on le remarque pour la courbe n° 6 et les suivantes où la surface du crochet exothermique diminue au fur et à mesure. En première approximation on peut admettre que la concentration maximale de cette phase est atteinte pour une dose de $5{,}5.10^{15}$ *alphas/mg.*

Il est donc possible dès maintenant de préciser les différentes phases identifiées dans un cristal de zircon ayant reçu, par exemple, une dose de 6.10^{15} *alphas/mg* :

a) Une fraction de zircon encore intact qui diminue exponentiellement en fonction des irradiations croissantes.

b) Une fraction de zircon « dilaté » á la suite des déplacements ; par recuit cette fraction redonne du zircon intact.

Source : MNHN, Paris

c) Une phase zircone individualisée par un recuit à 600°C sous la forme microcristalline.

d) Une phase de silice vitreuse qui n'apparaît pas après recuit à ce stade d'irradiation mais qui peut s'individualiser sous forme de quartz après recuit d'échantillons ayant reçu des doses d'irradiation plus importantes.

e) Une phase révélée sur les courbes d'ATD par un crochet exothermique à 900° – 920°C. Par recuit cette phase restaure du zircon (domaine d'existence de cette phase : approximativement dans l'intervalle d'irradiation 2,8 – 10.12^{15} *alphas/mg*).

IV) Irradiations : supérieures à 8.10^{15} alphas/mg

A) État naturel

Jusqu'à la dose de 13.10^{15} *alphas/mg* la densité gravimétrique du zircon diminue ; à ce stade elle approche asymptotiquement la valeur de 3,96 et ne varie plus, même pour des doses d'irradiation beaucoup plus importantes. De l'irradiation zéro à l'irradiation 13.10^{15} *alphas/mg* la décroissance de la densité atteint 16, 3 %

La biréfringence, très faible, est perceptible jusqu'à des doses de 12 – 13.10^{15} *alphas/mg*. A ce stade les indices de réfraction prennent leur valeur la plus faible (1, 810) ; le cristal est monoréfringent.

Les spectres IR d'absorption montrent que tous les tétraèdres SiO_4 sont déformés. D'autre part, comme les spectres d'absorption dans l'infrarouge de la zircone ne présentent pas de bandes caractéristiques il est difficile d'établir par cette méthode la présence de la phase ZrO_2 dans les zircons métamictes très irradiés (9).

B) Traitements thermiques

Rayons X.

Les clichés Debye-Scherrer de zircons ayant reçu des doses de 8 à 12.10^{15} *alphas/mg* et recuits à 950°C pendant 1 heure présentent quelques raies de moins en moins perceptibles de la fraction zircon, ainsi que les raies très élargies et de plus en plus renforcées de la phase ZrO_2. Dans le cas de zircons ayant reçu des doses d'irradiation encore plus importantes, un recuit à 950°C. ne fait apparaître plus aucune raie du zircon, mais dès 640°C les raies les plus intenses de la zircone sont visibles. A 1450°C le réseau du zircon est régénéré, mais polycristallin et désorienté (mosaïque). La disparition progressive des raies du zircon normal dans les échantillons recuits à 950°C et ayant reçu des doses supérieures à 8.10^{15} *alphas/mg*, rend évidente la concentration de plus en plus faible dans la masse du cristal

— de la fraction restante de zircon,

— de la fraction restante de zircon « dilaté »,

— de la phase révélée à l'ATD qui, après recuit à 920°C, redonne les raies du zircon.

Source : MNHN, Paris

Densités.

Une guérison de plus en plus restreinte de la densité gravimétrique est obtenue par recuit à 950°C de zircons ayant reçu des doses supérieures à 8.10^{15} *alphas/mg*. A cette température de recuit la guérison peut même être nulle si la dose de rayonnement dépasse 15.10^{15} *alphas/mg* (Fig. 4 : courbes n° 5, 6 et 7).

Ainsi Stackelberg et Chudoba (2) ont constaté qu'après un recuit à 820°C pendant 15 minutes, la guérison de la densité gravimétrique d'un zircon de densité 4, 056 (correspondant à une dose de 8, 5.10^{15} *alphas/mg* est minime et n'atteint pas 2 % (4, 067) ; toutefois la densité calculée avec les paramètres réticulaires de la fraction zircon restaurée atteint 4, 54. Après un recuit à 1100°C le degré de guérison de la densité mesurée est de 17 % (4, 17). Un recuit ultérieur de 30 minutes à 1250°C permet d'obtenir une guérison à 64 % de la densité mesurée (4, 48) et une guérison presque totale de la densité calculée (4, 64). A cette température les raies de la phase ZrO_2 ont complétement disparu sur les clichés de poudre tandis que les raies du zircon normal sont très renforcées. La guérison partielle de la densité gravimétrique indique cependant que le recuit a eu pour effet de faire évoluer une certaine fraction des défauts en des types complexes (coagulation de lacunes, par exemple) ; certains de ces défauts ne pourront être annihilés que par un chauffage à une température encore plus élevée ; d'autres parmi ces défauts, surtout dans les zircons ayant reçu de très fortes doses de rayonnement, seront irréversibles.

Il en est ainsi, par exemple, pour des échantillons ayant reçu des doses supérieures à 15.10^{15} *alphas/mg*. Dans ce cas, un recuit à 1220°C pendant 1 heure produit seulement une guérison à 5 % de la densité gravimétrique ; à 1300°C la guérison de la densité mesurée atteint 65 %, et à 1510° elle n'est encore pas complète. Stackelberg et Chudoba ont même observé qu'un recuit à 1540°C, d'un zircon de densité 3, 97 produisait une guérison très partielle à 33 % (4, 22).

Le recuit de zircons de très faible densité produit souvent, à un premier stade de chauffage, une diminution de la densité. Un phénomène analogue a été constaté par Primak (16) lors du recuit d'un verre de silice après qu'il ait été irradié par de très fortes doses de neutrons rapides (3.10^{20} n/cm$_2$). Primak a suggéré que sous l'effet de l'irradiation les tétraèdres SiO_4 acquièrent un arrangement plus compact ; le recuit entraînerait alors un affaiblissement de la compacité se traduisant par une diminution de la densité. Une explication du même ordre pourrait être proposée dans le cas des zircons très métamictes : à ce stade final de la dégradation la compacité de la phase silice serait renforcée à la suite des fortes doses de rayonnement ; par un recuit à température modérée la silice se « défigerait » en se transformant en silice vitreuse normale.

Spectres IR d'absorption.

Pour des irradiations croissantes dans l'intervalle $8 - 12.10^{15}$ *alphas/mg*, un recuit à 800°C fait passer la proportion de tétraèdres SiO_4 non déformés de zéro à 40 – 20 % Dans les échantillons plus fortement irradiés,

Source : MNHN, Paris

la guérison de la déformation des tétraèdres SiO_4 peut être nulle à cette température.

Courbes d'ATD.

La concentration de la phase révélée par le crochet exothermique à 920°C, diminue dans le cristal à mesure que les doses d'irradiation croissent. Ainsi le malacon d'Ambatofotsy et le zircon de Befanamo (Fig. 5 : courbes n° 7 et 8) qui présentent encore un très faible pic exothermique à 920°C, recuits à 950°C ne montrent plus sur les clichés de poudre que quelques raies presque imperceptibles du zircon et les raies très intenses mais diffuses de la phase zircone. Le malacon (courbe n° 9), recuit á 1000°C ne présente plus aucune raie du zircon normal sur les clichés de poudre. Le grand crochet endothermique des courbes n° 7 et 9, dans l'intervalle de température 100° – 400°C, correspond à l'élimination de l'eau hygroscopique des malacons.

DISCUSSION SUR LE PROCESSUS DE MÉTAMICTISATION

Les rayons alphas et les atomes de recul associés projetés dans le réseau depuis la cristallisation sont responsables du passage progressif à l'état amorphe des minéraux métamictes. Dans le cas des zircons, les mécanismes d'endommagement et de restauration thermique ne diffèrent pas dans l'essentiel de ce que l'on observe dans d'autres solides irradiés par des flux intenses de particules lourdes rapides. Néanmoins comme les déplacements d'atomes sont provoqués dans la proportion de 9/10 par le recul des noyaux émetteurs alpha (17, 12), la répartition spatiale du désordre dans les zircons ne coïncidera pas exactement avec l'état de désordre produit par l'action des neutrons rapides, tout au moins dans les premiers stades d'irradiation. Une explication totale, approfondie, quantitative de la métamictisation des zircons est sans doute encore problématique, mais il il est possible d'en donner au moins une description semiquantitative qui puisse satisfaire aux conditions déterminées dans la première partie de ce travail.

Puisque les atomes de recul sont responsables de la plus grande partie des déplacements atomiques on peut, en première approximation, négliger l'action des rayons alphas et essayer de décrire le mécanisme de la mise en désordre à partir de la seule action des reculs.

Les atomes de recul sont caractérisés par une faible vitesse et une énergie de l'ordre du Kev. La moitié environ de cette énergie est dépensée en produisant des oscillations atomiques n'entraînant pas de déplacements permanents, l'autre moitié produisant des déplacements à la suite des chocs élastiques avec les atomes du réseau. En évaluant le nombre des déplacements produits par l'action d'un recul á un millier, l'errcur sur le nombre ne doit pas dépasser un facteur 2 (11, 12). Mais il faut retenir que l'action d'un recul

Source : MNHN, Paris

occasionne un volume important de dommage qui doit affecter au minimum une centaine de mailles élémentaires si on tient compte, par exemple, de l'expansion des paramètres d'une maille (24 atomes) entraînée par l'insertion d'un interstitiel ainsi que des tensions exercées sur le réseau environnant par le volume de matière endommagée.

On peut d'ailleurs penser que dans la zone la plus centrale du volume endommagé la notion même de maille élémentaire ne correspond plus á la réalité : le degré de désordre est tel que le réseau primaire peut se résoudre en microphases de zircone et de silice formées à partir des atomes de zirconium et de silicium qui peuvent adopter de nouvelles configurations avec les atomes d'oxygène. Appelons cette zone centrale de désordre : ($Z_z + Z_s$).

Autour de cette zone de désordre maximal peut exister, mais à ce stade ce n'est qu'une hypothèse, une zone vitrifiée figée par la trempe rapide : (Z_v).

Une troisiéme zone, moins endommagée, doit entourer la précédente : la plus importante en volume aux faibles doses d'irradiation, elle est constituée par le réseau saturé en interstitiels. C'est cette zone qui est responsable de la dilatation réticulaire que l'on observe par le déplacement des pics du côté des petits angles de diffraction sur les diffractogrammes. Ecrivons-la (Z_d).

Enfin enveloppant ces volumes « emboités » de matiére de moins en moins endommagée, le réseau du zircon intact, mais soumis dans le voisinage de la perturbation à de fortes tensions : (Z_i).

Au fur et à mesure que l'autoirradiation se poursuit la concentration des volumes isolés de matière endommagée, répartis au hasard, augmente dans la structure et la fraction de réseau intact doit diminuer exponentiellement.

Vérifions alors si une telle description globale, et hypothétique, du mécanisme de mise en désordre est corroborée par les observations expérimentales reportées précédemment.

I) Jusqu'à une dose de $1{,}5.10^{15}$ *alphas/mg*, on constate sur les diffractogrammes un déplacement progressif des pics sans déformation notable. Dans cet intervalle d'irradiation l'expansion réticulaire est prépondérante, et comme on vérifie une relation linéaire entre l'expansion de la maille et la décroissance de la densité gravimétrique, cela suggére fortement qu'il existe dans le réseau principalement des défauts ponctuels (interstitiel-lacune). On doit donc admettre que pour les faibles irradiations le réseau peut d'une certaine façon « amortir » le désordre en acceptant des interstitiels, ce qui a pour résultat d'accroître les écartements des plans réticulaires.

Le recuit á 950°C, produit l'annihilation de ces défauts ponctuels et une guérison totale de tous les paramètres.

II) Dans l'intervalle $1{,}5\text{–}3.10^{15}$ *alphas/mg*, paralléllement au déplacement des pics de diffraction on observe une décroissance trés accentuée de leur hauteur et leur élargissement souvent dissymétrique. Que le déplace-

Source : MNHN, Paris

ment des pics se poursuive est compréhensible si on tient compte qu'une forte proportion du réseau est encore intacte et donc susceptible d'accepter des interstitiels. Mais l'élargissement accentué de la base des pics et la décroissance de leur hauteur indique qu'à l'expansion réticulaire proprement dite se superpose un nouveau mécanisme de mise en désordre qui peut avoir pour résultat la formation de petits domaines vitreux ou trés désordonnés : une ou plusieurs phases nouvelles peuvent se développer dans la structure bien qu'à ce stade il soit impossible de les identifier.

L'ordre à grande distance nettement affaibli, le degré important de désorientation sur les clichés de cristal tournant et la biaxie optique indiquent que des tensions et contraintes s'exercent dans le réseau.

Pourtant dans cet intervalle le mécanisme prépondérant de mise en désordre doit encore être attribué aux déplacements producteurs d'interstitiels puisque la relation linéaire entre l'expansion de la maille et la décroissance de la densité mesurée est encore approximativement vérifiée (Fig. 3).

Un recuit à 800°C produit une guérison totale de tous les paramétres mais maintient un certain dégré de désordre à grande distance. A 950°C le réseau est identique à celui du zircon intact.

Jusqu'à l'irradiation 3.10^{15} *alphas/mg* la prépondérance du type de désordre Z_d a été ainsi constatée. Les types de désordre Z_v et $(Z_z + Z_s)$ peuvent seulement être soupçonnés.

III) L'intervalle $3–5.10^{15}$ *alphas/mg* est caractérisé par :

a) La saturation de l'expansion réticulaire atteinte à l'irradiation $4,5.10^{15}$ *alphas/mg* (Fig. 3). Mais dès 3.10^{15} *alphas/mg* on n'observe plus de relation linéaire entre la dilatation de la maille et la décroissance de la densité. Comme la densité continue à décroître avec des irradiations croissantes, il doit exister dans la structure une ou plusieurs phases de faible densité qui se développent à partir de cette dose d'irradiation.

b) Les spectres IR d'absorption montrent une proportion importante de tétraèdres SiO_4 déformés (40 à 80 %).

c) Le recuit à 600°C des échantillons ayant reçu la dose maximale dans cet intervalle fait apparaître sur les diagrammes Debye-Scherrer les raies faibles et diffuses d'une phase ZrO_2, et sur les clichés de cristal tournant les anneaux de la même phase.

d) L'apparition d'un crochet exothermique à 920°C sur les courbes d'ATD qui a pour effet de renforcer les raies de la fraction restante de zircon, alors que les raies diffuses de la phase ZrO_2 sont maintenues et accentuées.

A partir de ces observations on doit admettre les conclusions suivantes :

1) Une phase ZrO_2 est indéniablement présente dans la structure des échantillons non recuits. Le réseau du zircon n'ayant pas subi d'auto-irradiation est formé par une suite de tétraédres SiO_4 reliés par des atomes de zirconium, constituant une série de chaînes verticales, ces dernières étant liées entre elles par des liaisons de covalence entre les atomes de zirconium

Source : MNHN, Paris

d'une chaîne et les atomes d'oxygène des chaînes voisines (18). Pour qu'une phase ZrO_2 soit exprimée à partir de cette structure, on doit admettre la rupture des liaisons de covalence qui relient les chaînes entre elles. Un recuit à 600°C. n'est pas suffisant pour rétablir ce type de liaison, puisque seul un chauffage à 1450°C pendant 6 heures entraîne une guérison totale des différents paramétres. La rupture des liaisons de covalence a donc pour effet de précipiter des germes de la phase ZrO_2, tandis qu'un recuit à 600°C et 950°C les regroupe en amas de cristallites, orientés au hasard dans la structure. Les résultats obtenus par KRSTANOVIC (25) paraissent confirmer cette conclusion.

2) Une phase de silice vitreuse est, par déduction, aussi présente dans la structure. Une part dans la fraction des tétraédres SiO_4 déformés doit lui être attribuée. A l'irradiation 5.10^{15} *alphas/mg* il ne reste qu'une fraction d'environ 20 % de tétraédres SiO_4 non déformés (tableau I). Tous les tétraèdres SiO_4 déformés ne peuvent donc pas être attribués á cette phase silice car, dans ce cas, la concentration de la phase ZrO_2 serait beaucoup plus importante dans la structure. On doit donc admettre qu'une proportion des tétraédres SiO_4 déformés doit être attribuée à une troisième phase de faible densité dans laquelle les liaisons de covalence entre les chaînes de tétraèdres n'ont pas été rompues.

3) La présence de cette troisiéme phase doit satisfaire aux conditions suivantes :

α) ses tétraèdres SiO_4 sont déformés mais les chaînes de tétraèdres sont cependant toujours liées par covalence les unes aux autres par l'entremise des atomes de zirconium.

β) par recuit à 920°C. elle recristallise, au cours d'une réaction exothermique, en zircon.

γ) elle apparaît sur les courbes d'ATD à la dose 3, 6.10^{15} *alphas/mg*, mais peut déjà se développer dans l'intervalle 2, 7–3, 6.10^{15} *alphas/mg* (Fig. 5 : courbes n° 2 et 3). Elle disparaît sur les courbes d'ATD aux environs de l'irradiation 12.10^{15} *alphas/mg*.

δ) la concentration de cette phase, telle qu'on peut la suivre sur les courbes d'ATD, atteint une valeur maximale á la dose approximative de 5, 5.10^{15} *alphas/mg*, et décroît ensuite.

ε) sa densité doit être comprise entre 4, 53 (densité gravimétique du zircon à l'irradiation 3.10^{15} *alphas/mg*) et 3, 96 (densité du mélange equimolaire $SiO_2 - ZrO_2$).

Une phase de « zircon vitrifié » satisfait le mieux à ces conditions. Puisqu'elle se développe dans la structure après que des fractions de réseau aient emmagasiné un certain degré de désordre sous la forme d'interstitiels, cette phase est donc essentiellement produite par l'action des reculs sur les parties de réseau saturées en déplacements. Mais à mesure que l'irradiation augmente, la fraction de réseau dilaté diminue dans la structure et cela explique que la concentration de cette 3e phase passe par un maximum et ensuite décroisse.

Source : MNHN, Paris

Dans cet intervalle coexistent donc les types de désordre Z_d, Z_v et $(Z_z + Z_s)$.

Il est alors possible maintenant de décrire le mécanisme de mise en désordre par l'action d'un recul sur le réseau saturé en interstitiels.

Remarquons tout d'abord qu'à ce stade d'irradiation la conductibilité thermique du cristal a très fortement diminué (2). On peut alors envisager qu'une fraction de plus en plus importante de l'énergie du recul se dépensera sous la forme d'une ségrégation thermique, génératrice des phases ZrO_2, silice et « zircon vitrifié ». Par analogie avec les observations faites sur la silice vitreuse irradiée par des flux importants de neutrons rapides (16), on peut estimer que des températures de l'ordre de 2 500°C sont atteintes dans la trace du recul pendant un temps de l'ordre de 10^{-11} seconde. Cet afflux soudain de chaleur doit avoir pour conséquences :

— dans la zone la plus chaude, de rompre les liaisons de covalence subsistantes du zircon saturé en interstitiels et de précipiter les phases ZrO_2 et silice vitreuse, la forme cubique de la zircone pouvant être stabilisée par la trempe extrêmement rapide (3). Cette zone correspond au domaine de désordre maximum $(Z_z + Z_s)$

— dans un volume défini par une certaine diminution du gradient thermique autour du domaine précédent de figer un désordre de type vitreux (zircon vitrifié), sans rupture des liaisons covalentes, rendu possible à la fois par la grande vitesse de trempe et par la pression exercée sur ce volume de matière moins endommagée par le réseau environnant saturé en interstitiels. C'est le domaine Z_v.

— à l'extérieur du volume précédent d'exercer de fortes tensions sur réseau, pouvant entraîner des dislocations et des fragmentations des fractions restantes de zircon dilaté et de zircon intact. Ce sont les domaines Z_d et Z_i.

L'avantage de cette description est de concilier les mécanismes de mise en désordre par les déplacements d'atomes et par les pointes thermiques qui ne sont d'ailleurs pas contradictoires si on assimile l'énergie cinétique transmise par un recul aux atomes du réseau à de l'énergie thermique, le processus de transmission lui-même correspondant à la conductibilité thermique.

(2) CRAWFORD et WITTELS (19) après avoir soumis un zircon de densité 4,73 à un flux intégré de 5.10^{19} n_r/cm^2 ont constaté que la conductibilité calorifique devenait 5 fois plus faible (inférieure à celle de la silice vitreuse), la densité s'abaissant à 4,48. A la dose de $3.10^{20} n_r/cm^2$ la densité mesurée était de 4,88 et la conductibilité thermique n'était plus mesurable. Des densités de cet ordre sont celles de zircon ayant reçu des doses de 3,5 et $4,5.10^{15}$ alphas/mg.

(3) D'après WITTELS et SHERILL (20, 21) la variété cubique de zircone obtenue en irradiant la variété monoclinique (baddeleyite) soit avec des neutrons rapides, soit avec des fragments de fission, apporte la preuve de la réalité des ségrégations thermiques. Signalons cependant que selon STOCKER (22) les solutions solides stabilisées de zircone cubique sont des solutions lacunaires : le réseau des cations est parfait, le réseau des anions présente des lacunes. Les lacunes d'oxygène pouvant être produites par les déplacements, la présence de la zircone cubique dans les zircons métamictes recuits pourrait être expliqué sans faire intervenir les hautes températures des pointes thermiques.

Source : MNHN, Paris

Résumons alors toutes ces observations en prenant l'exemple d'un cristal de zircon ayant reçu une dose de 5.10^{15} *alphas/mg*. Cinq phases sont présentes dans la structure :

1) Une *fraction de zircon intact* (Z_i), constituée par les domaines subsistants du réseau primaire, dépourvus d'interstitiels. De l'irradiation zéro à l'irradiation 5.10^{15} *alphas/mg*, la concentration en zircon intact a diminué exponentiellement. Une preuve qu'il subsiste des reliquats de zircon intact a été apportée par Christ *et altri* (23) qui ont effectué des diagrammes de diffraction électronique sur un zircon dont les clichés de rayons X révélaient une métamictisation très prononcée : les anneaux de diffraction obtenus étaient très nets et identiques à ceux d'un zircon non métamicte. On peut en conclure que les domaines de zircon intact doivent avoir une dimension supérieure à 200 Å.

2) Une *fraction de zircon dilaté* (Z_d), saturé en interstitiels : puisque la concentration maximale de cette phase est atteinte apparemment à 3.10^{15} *alphas/mg*, la fraction de zircon dilaté a déjà diminué notablement dans la structure. Le recuit à 850°C de cette phase restaure le zircon intact.

3) Une *phase de zircon vitrifié* (Z_v) dont la concentration approche la valeur maximale. Par recuit à 920°C elle recristallise en zircon intact.

4) Une phase *de zircone* (Z_z), individualisée par recuit dès 600°C.

5) Une *phase de silice vitreuse* (Z_s).

Les variations dans les concentrations de ces 5 phases dans le cristal en fonction des irradiations doivent permettre le calcul de certains paramètres physiques du zircon, tels les indices de réfraction et les densités ainsi que les fractions de guérison de la structure après recuit.

IV) Pour des irradiations supérieures à 5.10^{15} *alphas/mg*, on constate :

a) Une proportion de plus en plus faible dans la structure de tétraèdres SiO_4 non déformés (20 à 0 %).

b) Une décroissance continue de la densité et des indices de réfraction qui tendent asymptotiquement vers les valeurs les plus faibles.

c) Une guérison de plus en plus restreinte par recuit à 950°C de la fraction zircon, c'est-à-dire une concentration décroissante des phases qui restaurent le zircon (Z_d, Z_v et naturellement Z_i).

d) Une augmentation de la concentration de la phase zircone, révélée après recuit (600° – 950°C) par une intensité renforcée des raies et anneaux sur les diagrammes de poudre et de cristal tournant. Par déduction, une concentration croissante en silice vitreuse qu'un recuit peut individualiser sous la forme de quartz.

Source : MNHN, Paris

DIAGRAMME DES PHASES PRÉSENTES DANS UN ZIRCON EN FONCTION DE L'IRRADIATION

A la lumière de ces résultats dont certains ne sont qu'approximatifs (il en est ainsi, par exemple, pour les évaluations des irradiations à partir d'un seul paramètre connu, la densité), on peut essayer tout de même de tracer un diagramme des phases présentes dans les zircons en fonction des irradiations.

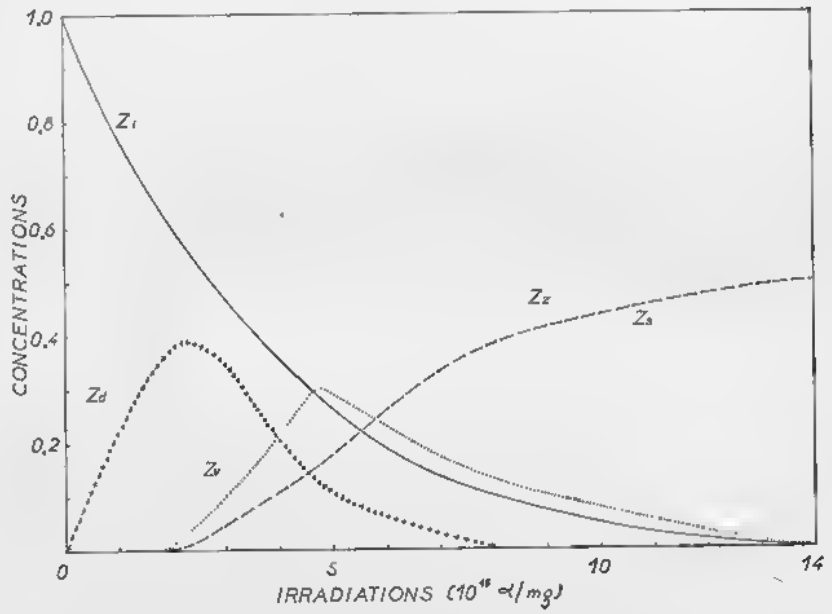

FIG. 6. — Diagramme des phases présentes dans les zircons en fonction des irradiations. Zi : zircon intact ; Zd : zircon dilaté ; Zv : zircon vitrifié ; Zz : zircone ; Zs : silice.

Pour pouvoir un tracer un tel diagramme nous admettrons que dans le cristal la fraction de zircon intact décroît exponentiellement en fonction des doses croissantes de rayonnement. Cela implique – ce qui n'est pas exact – que si un recul traverse un volume de cristal déjà endommagé aucun désordre additionnel ne sera produit : nous savons en effet que l'action d'un recul sera différente selon qu'elle s'exercera sur une partie de réseau intact (expansion réticulaire) ou sur une partie déjà dilatée par les interstitiels (production des phases Z_v, Z_z, Z_s). Mais cela revient à admettre – ce qui est vrai – que le nombre de mailles élémentaires affectées par chaque recul, au fur et à mesure que l'irradiation augmente, est proportionnel au nombre de mailles encore intactes.

Source : MNHN, Paris

Dans la fig. 6 la courbe Z_i représente la décroissance exponentielle de la fraction de zircon intact. Les courbes des autres phases ont été tracées en fonction de la variation de divers paramétres (densités, indices de réfraction) et en tenant compte des rapports des différentes phases entre elles, évaluées le plus souvent d'après les fractions de guérison de la structure aprés recuit à 950°C. Le diagramme de la fig. 6 n'est donc pas le résultat d'un calcul théorique mais d'une mise en ordre des observations et résultats expérimentaux. Il est donc intéressant d'en vérifier la justesse, puisque les concentrations des différentes phases pour une irradiation donnée doivent permettre de calculer la densité, les indices de réfraction et la fraction de guérison de la structure aprés recuit. Dans le tableau II ont été ainsi reportées les concentrations des différentes phases dans un cristal de zircon en fonction des irradiations : les fractions de guérison aprés recuit à 950°C ont été calculées (6e colonne) et sont à comparer avec la restauration de la densité gravimétrique (7e colonne). Les fractions ainsi calculées résultent, outre la fraction Z_i, de la somme des phases ($Z_d + Z_v$) qui, aprés recuit á 950°C, restaurent le zircon. On constate que la guérison calculée est en bon accord avec la guérison mesurée. Dans le tableau III figurent les indices de réfraction et les densités, calculés d'après les rapports des phases de la fig. 6, ainsi que les valeurs mesurées de ces paramétres. Dans ce cas aussi la correspondance entre les valeurs calculées et mesurées est satisfaisante. On peut donc considérer que le diagramme de la fig. 6 représente une description assez réaliste de la métamictisation du zircon.

TABLEAU II

Irradiations	Concentration des phases				Guérison calculée (950°C.)	Densité gravimétrique (restauration à 950°C.)
($.10^{15}\alpha$/mg)	Z_i	Z_d	Z_v	($Z_z + Z_s$)		
0	1,0					
1	0,78	0,22			1,0	1,0
1,5	0,69	0,31			1,0	
2	0,60	0,37	0,01	0,02	0,97	
3	0,47	0,35	0,10	0,08	0,92	
4	0,36	0,21	0,21	0,22	0,78	0,9 - 0,0
4,6	0,29	0,14	0,29	0,28	0,72	
4,8	0,28	0,12	0,30	0,30	0,70	
5	0,26	0,10	0,29	0,35	0,65	
6	0,18	0,07	0,23	0,52	0,48	0,6 - 0,2
7	0,14	0,03	0,17	0,66	0,34	
8	0,10		0,13	0,77	0,23	
9	0,07		0,10	0,83	0,17	0,2 - 0,1
10	0,05		0,08	0,87	0,13	
11	0,03		0,05	0,92	0,08	0,1 - 0
12	0,02		0,03	0,95	0,05	

Le diagramme de la fig. 6 doit donc permettre de calculer la densité et les indices des phases Z_d et Z_v. Si on admet, en première approximation, que ces paramètres sont sensiblement constants tout au long de l'irradiation, les rapports des concentrations des différentes phases á deux

Source : MNHN, Paris

irradiations choisies permettent de vérifier que la densité de la phase Z_d est de 4, 53. Les indices de réfraction de cette phase correspondent à ceux du zircon intact : on constate en effet, à la dose 1, 5.10^{15} *alphas/mg* où la concentration en zircon dilaté atteint 0, 31, que les indices de réfraction du cristal sont identiques à ceux d'un zircon non irradié (tableau III). Un calcul du même ordre permet de définir une densité (4, 32) et un indice (n = 1, 88) pour la phase Z_v, qui sont des valeurs acceptables pour une phase $ZrSiO_4$ vitrifiée. La densité et l'indice du mélange ($Z_z + Z_s$) sont ceux du zircon au stade ultime de la métamictisation (3, 96 et 1, 81).

TABLEAU III

Irradiations ($.10^{15}\alpha$/mg)	n_ε calculés	n_ε mesurés	n_ω calculés	n_ω mesurés	Densités calculées	Densités mesurées
0		1,975		1,920		4,71
1	1,975	1,975	1,920	1,920	4,67	4,68
1,5	1,975	1,975	1,920	1,920	4,65	4,65
2	1,971	1,970	1,917	1,920	4,62	4,62
3	1,952	1,950	1,907	1,910	4,55	4,53
3,5	1,933	1,933	1,895	1,899	4,47	4,48
4	1,919	1,920	1,887	1,890	4,43	4,42
4,5	1,903	1,900	1,878	1,880	4,37	4,37
5	1,890	1,887	1,869	1,870	4,32	4,31
6	1,867	1,865	1,854	1,855	4,22	4,22
7	1,850	1,851	1,841	1,842	4,14	4,15
8	1,836	1,839	1,830	1,833	4,09	4,09
9	1,820	1,830	1,825	1,827	4,05	4,05
10	1,824	1,823	1,821	1,820	4,03	4,01

La densité 4, 53 pour Z_d correspond à celle d'un zircon ayant reçu une dose de 3.10^{15} *alphas/mg*, c'est à dire la dose jusqu'à laquelle on avait admis qu'il existait approximativement une relation linéaire entre l'expansion réticulaire et la décroissance de la densité gravimétrique. Mais le diagramme de la fig. 6 nous montre qu'à cette dose sont déjà présentes des fractions (0, 1 et 0, 08) des phases Z_v et ($Z_z + Z_s$). On peut vérifier alors sur le diagramme des phases que la relation linéaire (Fig. 3) admise dans l'intervalle d'irradiation $0 - 3.10^{15}$ *alphas/mg*, doit commencer en réalité à diverger dès que la dose 1, 7.10^{15} *alphas/mg* est atteinte, c'est à dire quand commencent à se former les phases Z_v et ($Z_z + Z_s$), bien qu'à ce stade les concentrations de ces dernières soient extrêmement faibles. En outre on vérifie que la concentration maximale de la phase Z_d est atteinte à la dose 2, 2.10^{15} *alphas/mg*.

A la dose 1, 7.10^{15} *alphas/mg* la concentration en Zd atteint 0, 35 et elle produit une dilatation globale de la structure de 1, 6 %. Cela signifie que l'expansion réelle de 35 % des mailles du cristal atteint 4, 6 %, valeur qui ne diffère pas essentiellement de l'expansion réticulaire maximale de la structure (5, 15 % à la dose 4, 5.10^{15} *alphas/mg*). On peut donc admettre que l'expansion réticulaire maximale est produite par la saturation de la concentration en interstitiels dans le réseau du zircon, ce qui avait déjà

Source : MNHN, Paris

été suggéré par KINCHIN et PEASE (24). Dans 1 mg de zircon il y a 8.10^{15} mailles ; si une dose de 1, 7.10^{15} *alphas* produit une expansion réticulaire maximale dans 2, 8.10^{17} mailles cela implique que l'action d'un recul affecte 150 à 200 mailles au cours du stade initial d'irradiation, c'est à dire en première approximation un domaine sphérique de 50 Å de diamètre environ. Ce nombre de mailles affectées par l'expansion contient 4 à 5.10^3 atomes. Ce dernier chiffre ne correspond nullement au nombre d'atomes déplacés par l'action d'un recul : en effet l'expansion d'une maille (24 atomes) peut résulter de l'insertion d'un unique interstitiel. Si donc on rapproche le nombre d'atomes contenus dans 150 à 200 mailles au nombre d'atomes déplacés évalués à un millier par le calcul, on doit admettre qu'une fraction importante des déplacements ne peut pas produire des paires de Frenkel car dans ce cas la concentration en interstitiels serait trop élevée. Il semble donc qu'on doive admettre qu'une certaine fraction des atomes déplacés retrouvent des sites réticulaires équivalents à leurs sites primitifs (processus de remplacement), ce qui est très acceptable si on tient compte que les 2/3 des déplacements correspondent à des déplacements d'atomes d'oxygène. L'autre alternative serait que l'action d'un recul déplace un moins grand nombre d'atomes que celui calculé.

Dans l'intervalle $1{,}7 - 4{,}8.10^{15}$ *alphas*/mg on constate (tableau II) que dans la structure les concentrations des phases Z_v et $(Z_z + Z_s)$ croissent uniformément : cela signifie qu'à partir de l'instant où des fractions du réseau sont saturées en interstitiels l'action d'un recul sur ces volumes dilatés aboutit à produire en quantités égales les phases Z_v et $(Z_z + Z_s)$. Au delà de $4{,}8.10^{15}$ *alphas*/mg, la concentration maximale en phase Z_v ayant été atteinte, l'action d'un recul produira de façon prépondérante les phases Z_z et Z_s. Ainsi tout au long de l'irradiation le schéma de la transformation en l'état métamicte peut être décrit ainsi :

$$(Z_i) \longrightarrow (Z_d) \longrightarrow (Z_v) \longrightarrow (Z_z + Z_s) \qquad (1)$$
$$\downarrow$$
$$(Z_z + Z_s)$$

Ce schéma diffère de celui proposée par HOLLAND et GOTTFRIED (11) qui peut être résumé ainsi :

$$(Z_i) \longrightarrow (Z_d) \longrightarrow ((Z_i)) \longrightarrow (Z_z + Z_s) \qquad (2)$$

Pour établir ce schéma les précédents auteurs s'appuyent sur l'apparition dans les échantillons de Ceylan d'un nouveau pic de diffraction qui coïncide (approximativement, pas exactement) (4) avec le pic (112) du zircon intact. Ce pic n°2 s'individualise dans l'intervalle $1{,}7–2{,}9.10^{15}$ *alphas*/mg et disparaît aux environs de la dose 12.10^{15} *alphas*/mg, la concentration maximale de cette phase étant atteinte à $4, 5.10^{15}$ *alphas*/mg. Comme ce pic n° 2 ne se

(4) 35°,635 : angle de diffraction du plan (112) du zircon intact ; 35°567 : angle de diffraction du nouveau pic.

Source : MNHN, Paris

déplace pas du côté des petits angles de diffraction à mesure que les doses d'irradiation augmentent, les précédents auteurs estiment que cette phase doit être constituée de cristallites de zircon intact orientés au hasard (phase ((Zi)) du schéma 2).

Indéniablement le domaine d'existence de ce nouveau pic coïncide avec la phase de zircon vitrifié Z_v. Or il n'est pas nécessaire pour expliquer la présence des pics n° 2 de faire intervenir une phase de « cristallites de zircon intact orientés au hasard » qui ne passeraient pas par le stade d'expansion réticulaire, ce qu'il est d'ailleurs difficile d'admettre si on tient compte que les déplacements producteurs d'interstitiels s'effectuent dans des microdomaines (ayant des dimensions de l'ordre de 50 Å) par rapport à la dimension des cristallites. Il est difficile d'admettre aussi qu'un regroupement et une réorientation de ces cristallites se traduise sur les courbes d'ATD par le crochet exothermique bien défini à 920°C. Enfin il est difficile de comprendre pourquoi une concentration de cette phase de cristallites « orientés au hasard » atteignant 0,30 (à la dose $4{,}5.10^{15}$ *alphas/mg*), ne s'individualise pas sous la forme d'anneaux sur les clichés de cristal tournant, alors qu'elle donne un pic sur les diagrammes Debye-Scherrer.

On peut montrer par contre que, même s'il existe une répartition homogène de la radioactivité dans le cristal — c'est à dire une distribution homogène des reculs dans la structure — cette homogénéité ne se retrouve pas dans le désordre produit, à l'échelle de microdomaines (contenant quelques centaines de mailles) pour des doses d'irradiation croissantes.

Par exemple, à la dose $1{,}7.10^{15}$ *alphas/mg* le type de désordre est essentiellement homogène : le cristal est formé d'une fraction de zircon intact Z_i (0,65) et d'une fraction dilatée Z_d (0,35). Le pic n° 1 sera la résultante de la moyenne statistique des écartements qui conditionne la diffraction sur le plan (112) : il y aura déplacement du pic mais sans déformation.

A la dose $4{,}6.10^{15}$ *alphas/mg*, le désordre n'est plus homogène : les phases Z_i (0,29), Z_d (0,14), Z_v (0,29), Z_z (0,14) et Z_s (0,14) interfèrent différemment. L'importante fraction Z_d de la dose précédente a beaucoup diminué et a été remplacée par des petits domaines nombreux de phases Z_v, Z_z et Z_s, que ne contient pas la fraction Z_i. La fraction Z_d restante est donc plus désordonnée, plus inhomogène, et formée de plus petits domaines que Z_i, séparés par des volumes Z_v, Z_z et Z_s. Le pic de diffraction subsistant, très élargi, dissymétrique, est la résultante des phases Z_i, Z_d (encore orientées approximativement selon l'orientation du réseau primitif) et Z_v. A ce stade la phase de zircon vitrifié Z_v intervient comme facteur prépondérant dans l'élargissement du pic, et la fraction Z_i devient prédominante dans la formation du pic. Ce pic est le pic n° 2, c'est à dire un pic résiduel de la fraction restante de zircon intact qui décroîtra avec la fraction Z_i. On comprend alors que le domaine d'existence de ces pics n° 2 paraisse coïncider approximativement avec celui de la phase Z_v.

Source : MNHN, Paris

CONCLUSIONS

La description proposée de la transformation progressive en l'état métamicte des zircons paraît satisfaire le mieux aux conditions expérimentales définies à partir des diagrammes de rayons X, des spectres d'absorption dans l'infrarouge et des courbes d'ATD, ainsi que des indices de réfraction et des densités des échantillons naturels et recuits.

La métamictisation des zircons est caractérisée par le développement de différentes phases dans la structure au fur et à mesure que les doses d'irradiation croissent. Les domaines d'existence de ces différentes phases, en fonction des irradiations, se chevauchent et certaines d'entre elles ne peuvent prendre naissance que dans la mesure où une phase mère s'est auparavant développée. Il en est ainsi, par exemple pour les phases de zircon vitrifié, de zircone et de silice, produites par l'action des reculs sur le réseau précédemment saturé en interstitiels. L'action des reculs sur la structure en voie de transformation paraît ainsi essentiellement variable, et une description de la métamictisation faisant intervenir uniquement des déplacements d'atomes apparaît nettement insuffisante.

Source : MNHN, Paris

BIBLIOGRAPHIE

(1) Chudoba, K. F., Stackelberg, M. (1936). — *Z. Kristall.*, **95**, 230.
(2) Stackelberg, M., Chudoba, K. F. (1937). — *Z. Kristall.*, **97**, 252.
(3) Lietz J. (1937). — *Z. Kristall.*, **98**, 201.
(4) Bauer, A. (1939). — *Neue Jahrb. Min.*, Bd *A* **75**, 160.
(5) Kostylieva, E. E. (1946). — Rec. Quest. Minér. Géoch. Pétrogr., Acad. Nauk, CCCP, 27.
(6) Pabst, A. (1952). — *Amer. Miner.*, **37**, 137.
(7) Ueda, T., Korekawa, M. (1955). — *Mem. Coll. Sci., Univ. Kyoto, B* **22**, 165.
(8) Ueda, T. (1957). — *Mem. Coll. Sci., Univ. Kyoto, B* **24**, 81.
(9) Akmanova, M. B., Leonova, L. L. (1961). — *Geochimja*, **5**, 401.
(10) Akmanova, M. B., Leonova, L. L. (1963). — *Travaux du Musée Fersman*, **14**, 3.
(11) Holland, H. D., Gottfried, D. (1955). — *Acta Cryst.*, **8**, 291.
(12) Pellas, P. (1954). — *Bull. Soc. franç. Minér. Cristl.*, **77**, 447.
(13) Chudoba, K. F. (1935). — *Zentralbl. Miner. Geol. Palaont.*, Abt *A* **12**, 362.
(14) Ueda, T. (1956). — *Mem. Coll. Sci., Univ. Kyoto, B* **23**, 297.
(15) Frondel, C. F., Collette, R. L. (1957). — *Amer. Miner.*, **42**, 759.
(16) Primak, W. (1958). — *Phys. Rev.*, **110**, 1240.
(17) Pellas, P. (1953). — *C. R. Acad. Sci.*, **235**, 1134.
(18) Krstanovic, I. R. (1958). — *Acta Cryst.*, **11**, 896.
(19) Crawford, J. H., Wittels, M. C. (1958). — Deuxième Confér. Intern. sur l'utilisation pacifique de l'énergie atomique, t. **11**I, 680.
(20) Wittels, M. C., Sherril, F. A. (1956). — *J. Appl. Phys.*, **27**, 643.
(21) Wittels, M. C., Sherrii., F. A. (1960). — *Journ. des Matériaux Nucléaires*, **1**, 90.
(22) Stocker, J. (1961). — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, fasc. **1**, 78.
(23) Christ, C. L., Dwornik, E. J., Tischler, M. S. (1955). — *Amer. Miner.*, **40**, 312.
(24) Kinchin, G. H., Pease, R. S. (1955). — *Rep. Progr. Phys.*, **18**, 1.
(25) Krstanovic, I. (1964). — *Amer. Miner.*, **49**, 1146.

Printed in France. Achevé d'imprimer le 30 septembre 1965.

Pierre André, Imp., 244 boulevard Raspail, Paris 14e.
Dépôt légal : 3e trimestre 1965.

BIBL DU MUSEUM D'HIST. NATUR.

Source : MNHN, Paris

Source : MNHN, Paris

Source : MNHN, Paris

Source : MNHN, Paris

Source : MNHN, Paris

Source . MNHN, Paris

Source : MNHN, Paris

Source MNHN, Paris